

SPO-592



RECEIVED
AUG 22 2001
PATENT
TECH CENTER 1600/2900

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of:

Shunji HYODA, et al.

Serial No.: 09/813,826

Group: 1614

Filed: March 22, 2001

Examiner:

For: PROCESS FOR THE PREPARATION OF 5,5'-BI-1H-TETRAZOLEDIAMMONIUM SALTS USING HYDRAZINE HYDRATE AND DICYN AS STARTING MATERIALS

Date: August 20, 2001

The Hon. Commissioner of
Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 USC §119

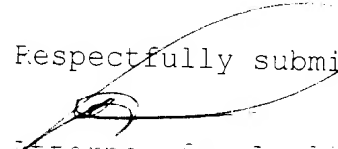
Sir:

Applicants are enclosing herewith the following
certified priority document for use in claiming priority of the
same under 35 U.S.C. §119:

Japanese Application No. 2000-83714, filed March 24,
2000.

Applicants hereby claim priority of the above.

Respectfully submitted,


Attorney for Applicants
Robert L. Haines
Reg. No. 35,533

SHERMAN & SHALLOWAY
P.O. BOX 733
Alexandria, Virginia 22313
(703) 549-2282

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

RECEIVED
AUG 23 2001
TECH CENTER 1600 2900

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 3月24日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-083714

出 願 人

Applicant(s):

日本ヒドラジン工業株式会社
増田化学工業株式会社



2001年 5月30日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2001-3047749

【書類名】 特許願

【整理番号】 P12014JH

【提出日】 平成12年 3月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C243/00

【発明者】

・ 【住所又は居所】 香川県坂出市入船町二丁目二番十四号

・ 【氏名】 兵田 俊治

【発明者】

【住所又は居所】 香川県坂出市入船町二丁目二番十四号

【氏名】 喜多 理治

【発明者】

【住所又は居所】 香川県坂出市入船町二丁目二番十四号

【氏名】 澤田 浩利

【発明者】

【住所又は居所】 香川県坂出市入船町二丁目二番十四号

【氏名】 合歓垣 修一

【発明者】

【住所又は居所】 香川県坂出市入船町二丁目二番十四号

【氏名】 植田 敬浩

【発明者】

・ 【住所又は居所】 香川県坂出市入船町二丁目二番十四号

・ 【氏名】 佐藤 孝紀

【特許出願人】

【識別番号】 000229656

【氏名又は名称】 日本ヒドラジン工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 594061827

【氏名又は名称】 増田化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100067183

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 郁男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011729

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 委任状 1

【提出物件の特記事項】 委任状は追って補充する。

【包括委任状番号】 9003565

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水和ヒドラジンとジシアンを原料とする 5, 5' - ビー 1 H - テトラゾールジアンモニウム塩の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 オギザルジイミディックアシッドジヒドラジドを、酸性物質存在下、反応液 pH を 4 乃至 6 の範囲に維持し、亜硝酸ナトリウムとのアジド化反応により、5, 5' - ビー 1 H - テトラゾールを合成し、水酸化ナトリウムを加えることによって、5, 5' - ビー 1 H - テトラゾールジナトリウム塩に変換し、更に塩化アンモニウム又はその水溶液と反応させることにより、生成するアンモニウム塩を難溶性の結晶として回収することを特徴とする 5, 5' - ビー 1 H - テトラゾールジアンモニウム塩の製造方法。

【請求項 2】 3 乃至 5 の p K a を有する蟻酸、酢酸、プロピオン酸、オクタン酸、クエン酸等の弱酸性化合物を添加することを特徴とする請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 亜硝酸ナトリウム水溶液を - 1 0 ~ 3 0 ° C で滴下し、1 0 ~ 7 0 ° C で 1 ~ 7 時間アジド化、及び閉環反応を行うことを特徴とする請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 4】 前記反応液に水酸化ナトリウム水溶液を添加し、2 0 ~ 9 0 ° C で、1 ~ 5 時間反応させ 5, 5' - ビー 1 H - テトラゾールジナトリウム塩を合成することを特徴とする請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 5】 前記反応液に塩化アンモニウム又はその水溶液を 3 0 ~ 9 0 ° C で添加し、5 0 ~ 9 0 ° C で 1 ~ 3 時間反応させて、5, 5' - ビー 1 H - テトラゾールジアンモニウム塩を合成することを特徴とする請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 6】 オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (A) 当たりの弱酸性化合物 (B) のモル比 (B / A) が 2. 0 乃至 4. 0 となるように弱酸性化合物を添加することを特徴とする請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 7】 オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (A) 当たりの亜硝酸ナトリウム (C) のモル比 (C / A) が 2. 0 乃至 4. 0 となるように亜硝酸ナトリウムを添加することを特徴とする請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 8】 オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (A) 当たりの水酸化ナトリウム (D) のモル比 (D/A) が 2. 0 乃至 3. 5 となるように水酸化ナトリウムを添加することを特徴とする請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 9】 オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (A) 当たりの塩化アンモニウム (E) のモル比 (E/A) が 2. 0 乃至 3. 5 となるように塩化アンモニウムを添加することを特徴とする請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 10】 ジシアンとジシアン当たり化学量論比よりも多い水和ヒドラジンとからオギザルジイミディックアシッドジヒドラジドを製造することを特徴とするオギザルジイミディックアシッドジヒドラジドの製造方法。

【請求項 11】 前記反応を $-10 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 、2 ～ 30 時間行い、反応後、析出結晶を分離することを特徴とする請求項 10 記載の製造方法。

【請求項 12】 ジシアン (F) 当たりの水和ヒドラジン (G) のモル比 (G/F) が 2. 5 ～ 3. 5 で反応させることを特徴とする請求項 10 記載の製造方法。

【請求項 13】 反応溶媒として、水、アルコール等の極性溶媒、又はそれらの混合溶媒を使用することを特徴とする請求項 10 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

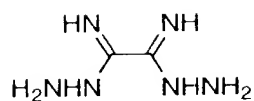
本発明は、低毒性で且つ取り扱い容易なエアバッグ用ガス発生剤として、また高分子発泡剤として有用な 5, 5' - ビー 1 H - テトラゾールジアンモニウム塩の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

オギザルジイミディックアシッドジヒドラジドは下記式 (1) で表される化学構造を有するものである。

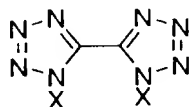
【化 1】



式(1)

5, 5' - ビー 1 H - テトラゾール (BHT) 乃至その塩は下記式
(2) で表される化学構造を有するものである。

【化 2】



式(2)

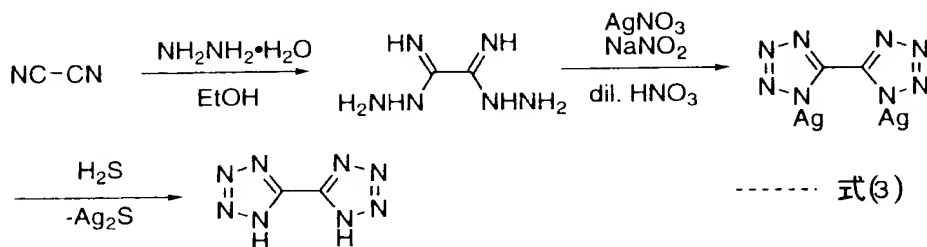
式中、Xは、水素原子又は対カチオンである。

また、それらの合成法として、下記の従来技術 1 ~ 7 が知られている。

【0003】

(従来技術 1) Chemical Abstracts Vol. 31, 498
5. 上記文献には、オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH)
を経由して 5, 5' - ビー 1 H - テトラゾール (BHT) を下記式 (3) で示さ
れる反応で合成する事が記載されている。

【化 3】

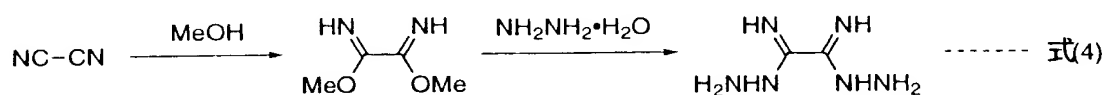


【0004】

(従来技術 2) 工業化学雑誌第 69 巻第 11 号 197 ~ 200 (1966)

上記文献には、オギザルジイミディックアシッドジメチルエステル中間体を経由してオギザルジイミディックアシッドジヒドラジド（OAH）を下記式（4）で示される反応で合成する事が記載されている。

【化4】



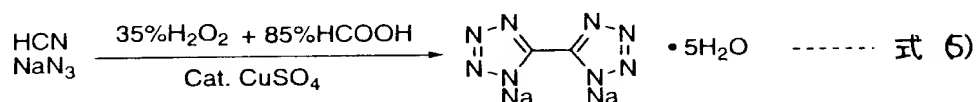
【0005】

（従来技術3）Friedrich DE952, 811 (1956)

この文献には、1モルのアジ化ナトリウム又はアジ化水素と、2モルのシアン化ナトリウム又はシアン化水素とを、反応させることからなるピテトラゾールの製造方法が記載されており、その実施例には反応後の溶液を濃縮して5, 5'-ビー1H-テトラゾールジナトリウム塩（BHT・2Na）として回収することも示されている。

この反応は、下記式（5）で示される。

【化5】



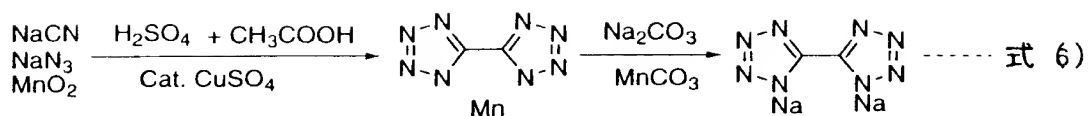
【0006】

（従来技術4）Friedrich DE952, 811 (1956), USP 2, 710, 297 (1955).

前に挙げたものと同一の文献であるが、酸化剤として二酸化マンガンを使用することにより、5, 5'-ビー1H-テトラゾールジナトリウム塩（BHT・2Na）として合成することも示されている。

この反応は、下記式（6）で示される。

【化 6】



【0007】

(従来技術5) Feinberg, J. Org. Chem., 29 (1954)
2021.

5, 5'-ビ-1H-テトラゾールジアンモニウム塩 (BHT · 2NH₃) を
下記式 (7) で示される反応で合成することが記載されている。

【化 7】

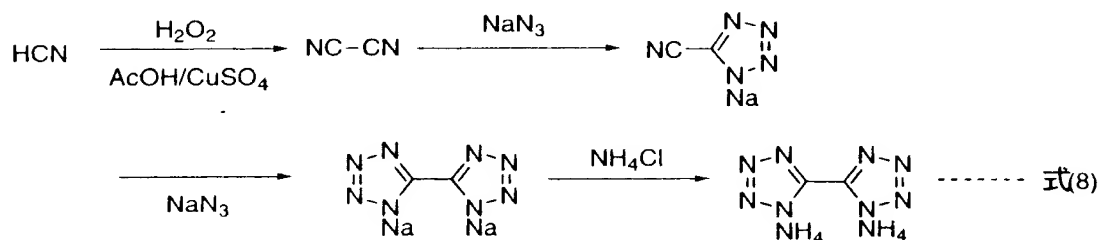


【0008】

(従来技術6) 特願平10-374187

本発明者等は、既に触媒量の硫酸銅存在下、反応液 pH = 5 ~ 6 に調整することにより、シアン化水素、アジ化ナトリウム、過酸化水素水から、5, 5'-ビ-1H-テトラゾールジアンモニウム塩 (BHT · 2NH₃) を下記式 (8) で示される反応で合成することを提案している。

【化 8】

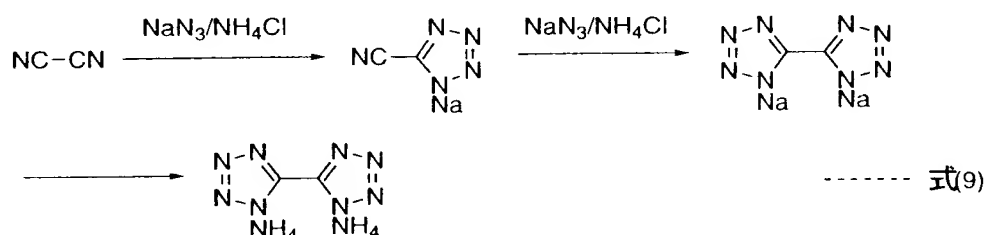


【0009】

(従来技術 7) 特願平 1 1 - 6 5 4 5 3

本発明者等は、既にジシアンと、アジ化ナトリウム／塩化アンモニウム水溶液から、5, 5'-ビー 1 H-テトラゾールジアンモニウム塩 ($\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3$) を下記式 (9) で示される反応で合成することを提案している。

【化 9】



【0 0 1 0】

【発明が解決しようとする課題】

従来技術 1 は、2 モルの水和ヒドラジンと 1 モルのジシアンを 5 0 % アルコール水溶液中で反応させ、オギザルジイミディックアシッドジヒドラジドを単離しているが、その反応条件、収率、及び含量等に関する記載はない。実施例の追試を行ったところ、オギザルジイミディックアシッドジヒドラジドの収率は、4 4 . 4 % と極めて低く、着色の原因になる不安定な 1-シアノフォルムイミディックアシッドヒドラジド中間体が、オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド分離結晶中に残存しており、含量的にも不十分であった。

次に、この方法では、硝酸酸性条件下、アジ化、閉環反応を経て、5, 5'-ビー 1 H-テトラゾールジ銀塩 ($\text{BHT} \cdot 2\text{Ag}$) を分離し、硫化水素と反応させて、硫化銀として反応系外に除去することにより、5, 5'-ビー 1 H-テトラゾールを得ている。

しかしながら、この方法は工程が複雑であること、しかも高価な銀塩及び毒性を有する硫化水素を使用しなければならないという欠点がある。実施例の追試を行い 5, 5'-ビー 1 H-テトラゾールジアンモニウム塩 ($\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3$) で単離したが、オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド基準で、5, 5'-ビー 1 H-テトラゾールジアンモニウム塩 ($\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3$) の収率は 4 8

。 7 %で極めて低いものであった。

【 0 0 1 1 】

従来技術 2 は、ナトリウムメチラート触媒存在下、ジシアンガスをメタノールへ吹き込み反応させることにより、オギザルジイミディックアシッドジメチルエステルを合成し、次に水和ヒドラジンとオギザルジイミディックアシッドジメチルエステルをエタノール溶液中で反応させ、析出するオギザルジイミディックアシッドジヒドラジド結晶を分離する合成方法である。

しかしながら、上記中間体オギザルジイミディックアシッドジメチルエステル合成時、反応液より析出する不溶解物をろ過分離後、さらに蒸留により中間体オギザルジイミディックアシッドジメチルエステルを単離し、水和ヒドラジンと反応する必要がある、オギザルジイミディックアシッドジヒドラジドの製造工程が長く、且つ操作が煩雑であるという欠点がある。

【 0 0 1 2 】

従来技術 3 は、シアン化水素及びアジ化ナトリウムを出発原料として、5, 5'-ビー 1 H-テトラゾールジナトリウム塩を合成単離する方法である。5, 5'-ビー 1 H-テトラゾールジナトリウム塩が水溶性であるゆえ、その水溶液からの分離に濃縮等の後処理工程が必要になるという欠点がある。また、水溶液から、5, 5'-ビー 1 H-テトラゾールジナトリウム塩濃縮等の後処理工程を経て単離したと記載されているが、収率及び単離化合物の物性等の報告もない。特許実施例の追試を行ったところ、収率 3 0 %程度で極めて低いものであった。

【 0 0 1 3 】

従来技術 4 は、シアン化ナトリウム、アジ化ナトリウム、及び酸化剤として二酸化マンガンを用いて、アジ化ナトリウムで閉環し 5, 5'-ビー 1 H-テトラゾールジナトリウム塩を合成している。しかしながら、酸化剤として二酸化マンガンを用いるため、これを除くための面倒な後処理等が必要であるという欠点がある。

【 0 0 1 4 】

従来技術 5 は、ジニトロアセトニトリルナトリウム、アジ化ナトリウム、及び塩化アンモニウムを出発原料として、5, 5'-ビー 1 H-テトラゾールジアン

モニウム塩を単離している。しかし、反応時間が長く且つ収率も低く、更に出発原料のジニトロアセトニトリルナトリウムが入手困難である等の欠点がある。

【0015】

従来技術6, 7は、経済的に高価なアジ化ナトリウムを使用しなければならないという欠点がある。

【0016】

本発明の目的は、安価で、しかも取り扱い容易な原料を使用して、オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド中間体を經由し、アジド化、閉環反応を経て5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩を合成し、反応後、濾過、分離するという極めて簡単な操作によって、5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩を高収率で得ることができる工業的、経済的に有利な5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩の製造方法を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、ジシアン、水和ヒドラジンの反応により生成するオギザルジイミディックアシッドジヒドラジド(OAH)を結晶として分離後、該化合物を弱酸性水溶液に溶解後、亜硝酸ナトリウム水溶液によるアジド化、次に反応液を加熱することにより閉環反応を行い、反応生成物に水酸化ナトリウム水溶液を加え5, 5'-ビー1H-テトラゾールジナトリウム塩(BHT・2Na)に変換後、塩化アンモニウム、又は塩化アンモニウム水溶液と反応させ、生成するアンモニウム塩を難溶性の結晶として回収することを特徴とする5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩(BHT・2NH₃)の製造方法が提供される。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明による5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩(BHT・2NH₃)の製造では、

1) ジシアンに対して化学量論比よりも多い量の水和ヒドラジンを含む水溶液、又はアルコール〜水混合溶液中にジシアンを加え、室温以下の温度で、攪拌反応

させた後、冷却することにより析出するオギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) を結晶として、高純度、且つ高収率で単離すること、

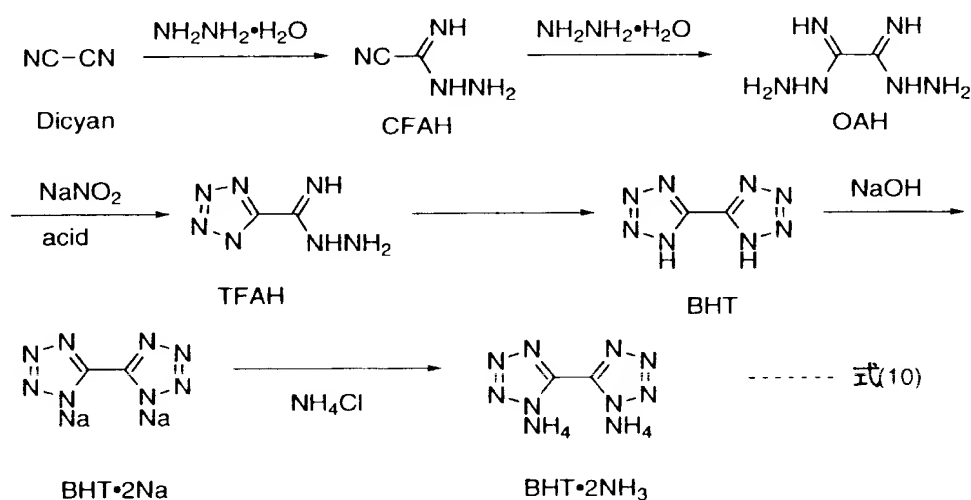
2) 該中間体 (OAH) を $\text{pH} = 4 \sim 6$ の弱酸性水溶液に溶解し、亜硝酸ナトリウム水溶液を加えアジド化、加熱閉環反応を行い、反応生成物に水酸化ナトリウム水溶液を加え 5, 5'-ビー 1 H-テトラゾールジナトリウム塩 (BHT・2Na) に変換後、塩化アンモニウム又は塩化アンモニウム水溶液と反応させ、生成する 5, 5'-ビー 1 H-テトラゾールジアンモニウム塩 (BHT・2NH₃) を難溶性の結晶として回収すること、

の組み合わせに特徴を有するものである。

【0019】

本発明における反応機構は、必ずしもこれに制限されるものではないが、下記式 (10) のとおり進行するものと思われる。

【化 10】



【0020】

本発明のオギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) 合成工程では、前記式 (10) に示したとおり、ジシアンと一分子の水和ヒドラジンの反応により 1-シアノフォルムイミディックアシッドヒドラジド (CFAH) を經由し、更にもう一分子の水和ヒドラジンと反応して、オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) が生成する。水和ヒドラジンとジシアンが化学量論

比 (2 : 1) である場合、反応時間を延長しても反応の完結は困難であり、不安定な 1-シアノフォルムイミディックアシッドヒドラジド (CFAH) 中間体等が残存するため、分離オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) 結晶の純度、及び収率の低下の原因となる。

また、50℃以上の温度で反応させた場合も、反応中間体、及びオギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) の分解を伴う。

故に、高純度、高収率でオギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) を得るためには、水和ヒドラジンの仕込モル比が少なくとも化学量論比よりも大きく、特に好ましくは、水和ヒドラジン/ジシアン = 2.5 ~ 3.5 (モル比) であること、且つ -10 ~ 50℃、特に好ましくは、10 ~ 30℃ に反応温度を制御することが極めて重要である。

【0021】

本発明の 5, 5'-ビー 1 H-テトラゾールジアンモニウム塩 (BHT · 2NH₃) 合成工程では、前記式 (10) に示したとおり、オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) を、pH = 4 ~ 6 の弱酸性水溶液に溶解後、亜硝酸ナトリウム水溶液を添加し、アジド化、加熱閉環反応を行うことにより、1 H-テトラゾールフォルムイミディックアシッドヒドラジド (TFAH) が先ず生成する。更に反応を継続することにより、アジド化、閉環反応によって、1 H-テトラゾールフォルムイミディックアシッドヒドラジド (TFAH) が 5, 5'-ビー 1 H-テトラゾール (BHT) に変換される。次に、5, 5'-ビー 1 H-テトラゾール (BHT) 反応液に水酸化ナトリウム水溶液を加え、5, 5'-ビー 1 H-テトラゾールジナトリウム塩 (BHT · 2Na) に変換し、該反応液の約 1/2 量を濃縮後、塩化アンモニウム又は塩化アンモニウム水溶液と反応させることにより、生成する 5, 5'-ビー 1 H-テトラゾールジアンモニウム塩 (BHT · 2NH₃) が結晶として析出してくるため、濾過、分離という極めて簡単な操作によって、収率 80% 程度で得ることができる。

なお、強酸性条件下では、オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) の分解反応が優先し、目的とする 5, 5'-ビー 1 H-テトラゾールジアンモニウム塩 (BHT · 2NH₃) の収率は、極めて低かった。

【 0 0 2 2 】

1) オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) 製造工程において、反応に使用するジシアンは、それ自体公知の方法で合成したものでよい。例えば、シアン化水素/過酸化水素水、触媒として、硫酸銅/塩化第二鉄から合成した液体のジシアン、又は特開昭 4 6 - 7 5 6 5 号、4 7 - 3 8 9 0 0 号公報記載の製造法で発生させた気体のジシアンを、直接、水和ヒドラジン水溶液等に導入することによって、オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) 中間体の合成反応を行うことができる。

【 0 0 2 3 】

ジシアンの水和ヒドラジン水溶液、又はアルコール～水混合溶液に対する添加方法は、気体又は液体いずれの形態を取ってもよい。添加温度は 3 0 °C 以下の温度が好ましい。仕込モル比は、水和ヒドラジン/ジシアン = 2 よりも大きく、5 以下、特に好ましくは、2. 5 ~ 3. 5 である。なお、水和ヒドラジン/ジシアン = 2 (理論量) では、反応速度が極端に遅く、しかも不安定な 1 - シアノフォルムイミディックアシッドヒドラジド (CFAH) 中間体が残存するため、難溶性のオギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) を結晶として分離した場合、該中間体が混入し、高純度、且つ高収率でオギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) を得ることは困難であった。

【 0 0 2 4 】

反応溶媒は、メタノール、エタノール、n - プロパノール、i s o - プロパノール等のアルコール溶媒、水、又は水 - アルコール混合溶媒を使用することができる。

【 0 0 2 5 】

ジシアン添加後、反応時間: 2 ~ 3 0 時間、反応温度: - 1 0 ~ 5 0 °C、特に好ましくは、生成するオギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) の分解を抑制するため、3 ~ 7 時間、1 0 ~ 3 0 °C である。

【 0 0 2 6 】

反応の進行状況は、液体クロマトグラフィーで追跡可能である。即ち、1 - シアノフォルムイミディックアシッドヒドラジド (CFAH) 中間体が、もう一分

子の水和ヒドラジンと反応し、オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) に変換されることによって、1-シアノフォルムイミディックアシッドヒドラジド (CFAH) が減少し、オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) が増大していく様子を観察できる。そして、1-シアノフォルムイミディックアシッドヒドラジド (CFAH) が、1%以下 (液体クロマトグラフィー面積百分率) に減少するまで反応を継続する。

【0027】

反応終了後、反応液を10℃程度まで冷却し、析出結晶を濾過、分離するという極めて簡単な操作により、95%以上の高収率、且つ99%以上の高純度オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) を得ることができる。分離母液中のオギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) の残存濃度は0.2%以下であった。また、反応前後における水和ヒドラジンの収支も合っていた。

【0028】

2) 5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 (BHT · 2NH₃) の製造工程において、単離したオギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) を水に懸濁させ、10℃以下の温度で、弱酸性化合物を規定量添加し、反応液のpH=4~6に調整する。該水溶液を、0℃程度に冷却後、亜硝酸ナトリウム水溶液を滴下し、アジド化反応を経由し、加熱閉環反応により、1H-テトラゾールフォルムイミディックアシッドヒドラジド (TFAH) 中間体が生成し、更に反応を継続することにより、5, 5'-ビー1H-テトラゾール (BHT) の白色結晶が反応液中に析出する。次に、5, 5'-ビー1H-テトラゾール (BHT) を含む反応液に、水酸化ナトリウム水溶液を加え、5, 5'-ビー1H-テトラゾール (BHT) を5, 5'-ビー1H-テトラゾールジナトリウム塩 (BHT · 2Na) に変換後、5, 5'-ビー1H-テトラゾールジナトリウム塩 (BHT · 2Na) 反応液の1/2を濃縮し、加熱状態下、塩化アンモニウム水溶液を滴下することにより、5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 (BHT · 2NH₃) を難溶性の結晶として単離することができる。

【0029】

オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) 懸濁水溶液に添加する弱酸性化合物は、 $pK_a = 3$ 乃至 5 の酢酸、ギ酸、プロピオン酸、オクタン酸、クエン酸等を使用することができるが、酢酸が特に好ましい。酢酸等の弱酸性化合物をオギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) 懸濁水溶液に添加することにより、アジド化反応は円滑に進行し、80% の高収率で 5, 5' - ビー 1 H - テトラゾールジアンモニウム塩 ($BHT \cdot 2NH_3$) を得ることができる。

しかし、塩酸、硝酸等の強酸性条件下では、オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) の分解反応が優先し、5, 5' - ビー 1 H - テトラゾールジアンモニウム塩 ($BHT \cdot 2NH_3$) の収率は極めて低く、約 20% に過ぎなかった。

【0030】

オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) (A) 当たり、酢酸等の弱酸性化合物 (B)、亜硝酸ナトリウム (C)、水酸化ナトリウム (D)、塩化アンモニウム (E) の反応仕込モル比は、(A) : (B) : (C) : (D) : (E) = 1 : 2 ~ 4 : 2 ~ 4 : 2 ~ 3.5 : 2 ~ 3.5 であり、特に好ましくは、(A) : (B) : (C) : (D) : (E) = 1 : 2 ~ 2.5 : 2 ~ 2.4 : 2 ~ 3 : 2 ~ 3 である。

反応溶媒として水を使用することができる。また、オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) 製造工程の水和ヒドラジン、及び 5, 5' - ビー 1 H - テトラゾールジアンモニウム塩 ($BHT \cdot 2NH_3$) の製造工程の弱酸性化合物、亜硝酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、塩化アンモニウムは工業製品を使用することができる。

【0031】

酢酸等の弱酸性化合物の添加温度は、オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) の分解を抑制可能な室温以下、特に好ましくは、10℃ 以下である。弱酸性化合物添加後、オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) は溶解し、均一水溶液になる。なお、該水溶液の pH は 4 乃至 6 である。

【0032】

次に亜硝酸ナトリウム水溶液を、30℃以下、特に好ましくは10℃以下の温度、30～60分で、弱酸性化合物添加後の水溶液に滴下する。その後、室温まで約1時間で昇温し、40～50℃で1～5時間反応させることにより、アジド化、閉環反応を経由し、1H-テトラゾールフォルムイミディックアシッドヒドラジド(TFAH)中間体が生成し、更に反応を継続させることにより、該中間体を5, 5'-ビー1H-テトラゾール(BHT)に変換する。

反応の進行状況、つまり、オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド(OAH)から1H-テトラゾールフォルムイミディックアシッドヒドラジド(TFAH)を経由し、5, 5'-ビー1H-テトラゾール(BHT)への変換は、液体クロマトグラフィーで追跡可能であり、1H-テトラゾールフォルムイミディックアシッドヒドラジド(TFAH)が、1%以下(液体クロマトグラフィー面積百分率)に減少する時点を反応終点とする。

次に、水酸化ナトリウム水溶液を、20～80℃で加え、1～2時間反応させることにより5, 5'-ビー1H-テトラゾール(BHT)を、5, 5'-ビー1H-テトラゾールジナトリウム塩(BHT・2Na)に変換し、該反応液の約1/2量を濃縮する。

更に、塩化アンモニウム水溶液を滴下温度40～80℃、約30分で滴下し、5, 5'-ビー1H-テトラゾールジナトリウム塩(BHT・2Na)と塩化アンモニウムとの反応により、目的物の5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩(BHT・2NH₃)を難溶性の白色結晶として析出させる。

反応終了後、反応液を、0～5℃に冷却し、結晶分離、水洗、乾燥することにより、5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩(BHT・2NH₃)を80%の収率で得ることができる。

【0033】

本発明によれば、水和ヒドラジンとジシアンを出発原料として、定量的にオギザルジイミディックアシッドジヒドラジド(OAH)を合成、単離し、オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド(OAH)を弱酸性水溶液中で、アジド化、加熱閉環反応させることにより、難溶性の5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩(BHT・2NH₃)析出結晶を、濾過、分離するという極め

て簡単な操作で、しかも 80% の高収率で、5, 5' - ビー 1 H - テトラゾールジアンモニウム塩 ($\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3$) を提供することができる。

即ち、中間体であるオギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) の分離は必要であるが、オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) を出発原料とするテトラゾール化工程においては、中間体を何ら単離することなく、共通の (単一の) 反応系で、目的物の 5, 5' - ビー 1 H - テトラゾールジアンモニウム塩 ($\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3$) に至る合成ルートが可能になった。

【0034】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら制限されるものではない。

なお、5, 5' - ビー 1 H - テトラゾール (BHT)、1 H - テトラゾールフォルムイミディックアシッドヒドラジド (TFAH) 中間体、1 - シアノフォルムイミディックアシッドヒドラジド (CFAH)、オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) 及びアジ化水素は液体クロマトグラフィー (HPLC) で、また、シアン化水素、及びジシアンの分析はガスクロマトグラフィー (GC) で行った。5, 5' - ビー 1 H - テトラゾールジアンモニウム塩 ($\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3$) の含量は、 HClO_4 滴定及び液体クロマトグラフィーで求めた。

【0035】

(参考例 1) ジシアン [NC-CN] の合成

99.5% $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 12.56 g (0.050 mol)、78.6% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 12.76 g (0.025 mol)、及び水 100.2 g を 500 mL フラスコに仕込み攪拌溶解した。49.9% HCN 水溶液フィード速度: 52.2 ~ 78.1 g/hr.、フィード時間: 3.5 時間、フィード合計重量: 217.9 g (4.000 mol)、34.6% H_2O_2 水溶液フィード速度: 39.6 ~ 86.6 g/hr.、フィード時間: 4 時間、フィード合計重量: 236.8 g (2.409 mol) を別々にフィードポンプを用い、 $\text{CuSO}_4 - \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液に、フィード温度: 6.8 ~ 14.6°C でフィードした。

なお、トラップに NaOH 水溶液を使用し、密閉反応系でジシアン合成を行った。フィード終了後、窒素バブリング下、1 時間で 40°C まで昇温し、反応液中のジシアンを追い出した。生成したジシアンは、 $-72 \sim -79^\circ\text{C}$ に冷却した冷媒中のガラスボンベに取得した。

窒素バブリング後のジシアン得量：87.37 g、重量収率：84.0%、反応液重量：454.22 g [重量ロス 27.32 g]、 NaOH トラップ重量：11.07 g 増加 [CN 分 (AgNO_3 tit.) 0.0085 mol] であった。

得られたジシアン 87.37 g を $-15 \sim -20^\circ\text{C}$ で、気化させ、 -50°C に冷却した冷媒中の耐圧ガラスボンベ内で液化後充填した。ジシアン取得量：80.42 g、気化後残液量：3.47 g、気化精製によるロス：3.48 g であった。

次に、該耐圧ガラスボンベ、及び気化後残液中のジシアン、シアン化水素の分析を、ガスクロマトグラフィーで行った結果、耐圧ガラスボンベ中のシアン化水素は検出限界以下であり、高純度ジシアン（含量：99.99% [GC]）を得ることができた。

ボンベ取得 ジシアン収率：77.3%

仕込 mol 比： $\text{HCN} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{CuSO}_4 : \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = 1 : 0.6 : 0.0125 : 0.0063$

【0036】

（実施例 1）オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド（ OAH ）の合成

100% 水和ヒドラジン 25.04 g (0.500 mol)、 MeOH 56.40 g、及び H_2O 18.79 g を 200 ml の四つ口フラスコに仕込み [仕込合計重量 100.23 g]、冷却後、ジシアン 12.57 g (0.242 mol) を、吹き込み温度： $-4.0 \sim 3.5^\circ\text{C}$ 、吹き込み時間：2 時間 15 分で吹き込んだ。

ジシアン導入後の反応液 112.80 g を、攪拌温度： $3.5 \sim 25.2^\circ\text{C}$ 、攪拌時間：1 時間、更に攪拌温度： $25.2 \sim 19.9^\circ\text{C}$ （室温）、攪拌時間：3 時間反応させた。HPLC 分析により反応の進行状況を追跡した。室温で 3 時

間攪拌後：オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) 28.12%，1-シアノフォルムイミディックアシッドヒドラジド (CFAH) 71.57%であった。次に攪拌温度：19.9～7.5℃、攪拌時間：19時間反応させた。

しかし、OAH 86.68%，CFAH 13.32%であり、中間体が残存しており反応は不十分であった。

そこで、100%水和ヒドラジン 12.55 g (0.251 mol)、MeOH 28.20 g、及び H_2O 9.55 g [仕込合計重量 50.30 g] を、添加温度：13.6～17.8℃、添加時間：20分で添加した。その後、1時間毎に HPLC 分析で反応の進行を確認しながら、攪拌温度：18.3～17.9℃、攪拌時間：3時間反応させた。

添加後1時間攪拌 OAH 97.02% CFAH 2.98% (HPLC area%)

添加後2時間攪拌 OAH 98.42% CFAH 1.58%

添加後3時間攪拌 OAH 99.18% CFAH 0.82%

反応の終了後、反応液 161.79 g を 3℃まで冷却、析出結晶を分離、MeOH 50 g で洗浄し、wet 結晶 38.06 g を単離した。真空乾燥器で、室温、8時間乾燥後、白色粉末結晶 (OAH) 27.63 g を得た。なお、分離母液 + MeOH 洗浄液 166.00 g であった。

[オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) の収率、及び分析値]

粗結晶 OAH 含量：HPLC 99.44% (area%)，HCl tit. 97.59%

得量：27.59 g (0.232 mol)、ヒドラジン分：
(0.464 mol)

収率：96.12% (NC-CN 基準)、ヒドラジン回収率：
61.84%

母液 + MeOH 洗液

OAH 含量：0.19% 0.32 g (0.003 mol)、

ヒドラジン分：(0.269 mol)

ヒドラジン回収率：35.83%

合計収率：97.24%、 合計ヒドラジン回収率：97.67%

【0037】

(実施例2) オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド(OAH)の合成

100% 水和ヒドラジン75.11g (1.500 mol)、MeOH 169.11g、及びH₂O 56.34gを500mlの四つ口フラスコに仕込み[仕込合計重量300.65g]、冷却後、ジシアン26.09g (0.501 mol)を、吹き込み温度：-0.4~3.5℃、吹き込み時間：2時間25分で吹き込んだ。

ジシアン導入後の反応液326.74gを、攪拌温度：3.5~26.5℃、攪拌時間：1時間、更に攪拌温度：26.5~21.6℃(室温)、攪拌時間：4時間反応させた。HPLC分析により1時間毎に反応の進行状況を追跡した。

添加後0時間攪拌 OAH 41.06%

CFAH 58.53% (HPLC area%)

添加後1時間攪拌 OAH 69.46% CFAH 29.63%

添加後2時間攪拌 OAH 87.84% CFAH 11.22%

添加後3時間攪拌 OAH 94.53% CFAH 4.85%

添加後4時間攪拌 OAH 97.43% CFAH 1.98%

添加後5時間攪拌 OAH 98.64% CFAH 0.82%

反応の終了後、反応液326.30gを4.1℃まで冷却、析出結晶を分離、MeOH51.5gで洗浄し、wet結晶73.00gを単離した。真空乾燥器で、室温、8時間乾燥後、白色粉末結晶(OAH)58.16gを得た。なお、分離母液+MeOH洗浄液295.96gであった。

[オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド(OAH)の収率、及び分析値]

粗結晶 OAH含量：HPLC99.55% (area%)、HCl tit. 98.76%

得量：58.16g (0.495 mol)、ヒドラジン分：

(0.989 mol)

収率: 98.65% (NC-CN基準)、ヒドラジン回収率:
65.93%

母液+MeOH洗液

OA H含量: 0.22% 0.65 g (0.006 mol)、ヒドラ
ジン分: (0.504 mol)

ヒドラジン回収率: 33.61%

合計収率: 99.76%、 合計ヒドラジン回収率: 99.54%

【0038】

(実施例3) オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OA H) の合成
100% 水和ヒドラジン 75.11 g (1.500 mol)、MeOH 1
69.32 g、及び H_2O 56.42 g を 500 ml の四つ口フラスコに仕込
み [仕込合計重量 300.85 g]、冷却後、ジシアン 25.91 g (0.49
8 mol) を、吹き込み温度: 24.9~27.7℃、吹き込み時間: 2時間4
5分で吹き込んだ。ジシアン導入後の反応液 326.76 g を、攪拌温度: 27
.4~25.0℃、攪拌時間: 1時間、更に攪拌温度: 25.0~18.9℃、
攪拌時間: 3時間反応させた。HPLC分析により1時間毎に反応の進行状況を
追跡した。

添加後0時間攪拌 OA H 82.89% CFAH 16.52% (HPLC
area%)

添加後1時間攪拌 OA H 92.76% CFAH 6.12%

添加後2時間攪拌 OA H 95.68% CFAH 3.64%

添加後3時間攪拌 OA H 97.98% CFAH 1.38%

添加後4時間攪拌 OA H 99.09% CFAH 0.28%

反応の終了後、反応液 326.59 g を 2.0℃まで冷却、析出結晶を分離、
MeOH 49.7 g で洗浄し、wet結晶 69.46 g を単離した。真空乾燥器
で、室温、8時間乾燥後、白色粉末結晶 (OA H) 56.17 g を得た。なお、
分離母液+MeOH洗浄液 297.22 g であった。

[オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OA H) の収率、及び分析値

]

粗結晶 OAH含量: HPLC 99.48% (area%),

HCl tit. 99.70%

得量: 56.17 g (0.482 mol)、

ヒドラジン分: (0.965 mol)

収率: 96.85% (NC-CN基準)、

ヒドラジン回収率: 64.28%

母液+MeOH洗液

OAH含量: 0.21% 0.62 g (0.005 mol)、

ヒドラジン分: (0.506 mol)

ヒドラジン回収率: 33.69%

合計収率: 97.93%、合計ヒドラジン回収率: 97.97%

【0039】

(比較例1) オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド(OAH)の合成[文献追試]

100%水和ヒドラジン50.06 g (1.000 mol)、EtOH 50.0 g、及びH₂O 50.0 gを300 mlの四つ口フラスコに仕込み[仕込合計重量150.06 g]、冷却後、ジシアン26.02 g (0.500 mol)を、吹き込み温度: -4.0~4.2℃、吹き込み時間: 1時間30分で吹き込んだ。

ジシアン導入後の反応液を、攪拌温度: -3.7~4.2℃、攪拌時間: 2時間攪拌後、析出結晶を分離、20% EtOH 28.0 gで洗浄し、wet結晶41.2 gを単離した。真空乾燥器で、室温、5時間乾燥後、褐白色粉末結晶(OAH) 27.0 gを得た。なお、分離母液+EtOH洗浄液126.4 gであった。

[オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド(OAH)の収率、及び分析値]

粗結晶 OAH含量: HPLC 98.47% (area%),

HCl tit. 95.58%

収率：44.4%（水和ヒドラジン基準）

【0040】

（実施例4）5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [BHT · 2 NH₃] の合成

98.76%オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド（実施例2）（OAH）11.76g（0.100mol）、H₂O 100.13gを500mlフラスコに仕込み、スラリー状態下、5℃に冷却し、99.0%酢酸13.34g（0.220mol）／H₂O 13.52g混合水溶液を、滴下温度：-3.8～5.6℃、滴下時間：5分で滴下した。酢酸滴下に伴いOAH結晶が溶解し微黄色透明溶液に変化した。反応液pHは、4であった。

次に98.5%NaNO₂ 15.45g（0.220mol）／H₂O 31.94gを、滴下温度：-6.1～4.4℃、滴下時間：35分で滴下した。滴下後、反応温度：-5.3～17.0℃、反応時間：3時間30分反応させた。攪拌状態を改良するため、H₂O 31.94gを追加した。

その後、30.24%NaOH水溶液29.14g（0.220mol）を、滴下温度：16.7～20.1℃、滴下時間：15分で滴下し、5, 5'-ビー1H-テトラゾールを5, 5'-ビー1H-テトラゾールジナトリウム塩に変換した。

褐色反応液を65℃に昇温し、99.0% NH₄Cl 11.89g（0.220mol）／H₂O 31.70gを、滴下温度：64.5～64.6℃、滴下時間：15分で滴下し、5, 5'-ビー1H-テトラゾールジナトリウム塩 [BHT · 2 Na] とNH₄Clの反応により、5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [BHT · 2 NH₃] を合成した。

NH₄Cl水溶液滴下後、反応液307.02gを、6.5℃まで冷却、析出結晶を分離、H₂O 50.5gで洗浄し、wet 5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [BHT · 2 NH₃] 18.58gを単離した。乾燥温度：50℃、乾燥時間：6時間、真空乾燥器で乾燥することにより、5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [BHT · 2 NH₃] 10.61g（黄色粉末）を得た。分離母液＋洗浄液合計は、335.24gであった。

仕込mol比: OAH: AcOH: NaNO₂: NaOH: NH₄Cl = 1.0 : 2.2 : 2.2 : 2.2 : 2.2

[5, 5' - ビー 1 H - テトラゾールジアンモニウム塩 [BHT · 2NH₃] の収率、及び分析値]

粗結晶収率: OAH基準: 61.6%

粗結晶分析値: 含量 HClO₄ tit.: 99.85%, HPLC: 96.58% (area%)

(分離母液+洗液) 分析値: [BHT · 2NH₃] : 0.74 wt%, 2.48 g (0.014 mol)

合計 [BHT · 2NH₃] 収率 (粗結晶+母液+洗液): OAH基準 76.0%
【0041】

(実施例 5) 5, 5' - ビー 1 H - テトラゾールジアンモニウム塩 [BHT · 2NH₃] の合成

98.76% オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (実施例 2) (OAH) 11.76 g (0.100 mol)、H₂O 150.1 g を 500 ml フラスコに仕込み、スラリー状態下、0℃ に冷却し、99.0% 酢酸 12.13 g (0.200 mol) / H₂O 12.05 g 混合水溶液を、滴下温度: -4.7 ~ -3.3℃、滴下時間: 1 時間で滴下した。酢酸滴下に伴い OAH 結晶が溶解し微黄色透明溶液に変化した。反応液 pH は、4 であった。

次に、98.5% NaNO₂ 15.41 g (0.220 mol) / H₂O 30.07 g を、滴下温度: -4.4 ~ -1.0℃、滴下時間: 1 時間で滴下した。滴下後、反応温度: -4.8 ~ 22.7℃、反応時間: 1 時間、更に反応温度: 23.7 ~ 24.0℃、反応時間: 5 時間反応させた。

その後、30.24% NaOH 水溶液 27.92 g (0.211 mol) を、滴下温度: 70.3 ~ 70.8℃、滴下時間: 25 分で滴下した。

NaOH 水溶液滴下後、淡黄色反応液を 70℃ に昇温し、反応温度: 68.4 ~ 70.8℃、反応時間: 2 時間反応させ、5, 5' - ビー 1 H - テトラゾールを 5, 5' - ビー 1 H - テトラゾールジナトリウム塩に変換した。

99.0% NH₄Cl 12.43 g (0.230 mol) / H₂O 33

59 g を、滴下温度：70.3～70.5℃、滴下時間：20分で滴下し、5, 5'-ビー1H-テトラゾールジナトリウム塩 [BHT・2Na] と NH_4Cl の反応により、5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [BHT・2 NH_3] を合成した。

NH_4Cl 水溶液滴下後、反応液 301.02 g を、10.3℃まで冷却、析出結晶を分離、 H_2O 50.4 g で洗浄し、wet 5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [BHT・2 NH_3] 19.80 g を単離した。乾燥温度：50℃、乾燥時間：6時間、真空乾燥器で乾燥することにより 5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [BHT・2 NH_3] 10.65 g (黄色粉末) を得た。分離母液+洗浄液合計は、327.91 g であった。

仕込mol比：OAH : AcOH : NaNO_2 : NaOH : NH_4Cl = 1.0 : 2.0 : 2.2 : 2.1 : 2.3

[5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [BHT・2 NH_3] の収率、及び分析値]

粗結晶収率：OAH基準：58.7%

粗結晶分析値：含量 HClO_4 tit. : 95.15%,

HPLC : 98.09% (area%)

(分離母液+洗液) 分析値：[BHT・2 NH_3] : 0.70 wt%, 2.30 g (0.013 mol)

合計 [BHT・2 NH_3] 収率 (粗結晶+母液+洗液) : OAH基準 72.2%
【0042】

(実施例6) 5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [BHT・2 NH_3] の合成

99.7%オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (実施例3) (OAH) 11.65 g (0.100 mol)、 H_2O 100.03 g を 300 ml フラスコに仕込み、スラリー状態で0℃に冷却し、98.5% NaNO_2 16.81 g (0.240 mol) / H_2O 30.00 g を、滴下温度：-0.1～0.5℃、滴下時間：25分で滴下した。 NaNO_2 水溶液滴下後、反応温度：-0.1～25.6℃、反応時間：1時間、反応温度：23.4～25.0℃

、反応時間：2時間、更に反応温度：48.2～51.1℃、反応時間：4時間反応させた。

次に、反応液を冷却後、99.0%酢酸14.46g (0.240mol) / H_2O 14.50g 混合水溶液を、滴下温度：9.4～54.2℃、滴下時間：35分で滴下した。反応液のpHは、酢酸滴下前 (pH=8) から酢酸滴下に伴い、発泡、急激な発熱、結晶溶解、結晶再析出し、黄色スラリー溶液 (pH=4) に変化した。滴下後、反応温度：25.4～25.6℃、反応時間：2時間、更に反応温度：50.2～50.9℃、反応時間：1時間反応させた。

その後、反応液を冷却後、30.24%NaOH水溶液27.78g (0.210mol) を、滴下温度：31.0～35.3℃、滴下時間：7分で滴下した。NaOH水溶液滴下後、淡黄色反応液を80℃に昇温し、反応温度：79.0～81.2℃、反応時間：2時間反応させ、5, 5'-ビー1H-テトラゾールを5, 5'-ビー1H-テトラゾールジナトリウム塩に変換した。

99.0% NH_4Cl 12.43g (0.230mol) / H_2O 33.40g を、滴下温度：78.7～80.3℃、滴下時間：10分で滴下し、5, 5'-ビー1H-テトラゾールジナトリウム塩 [BHT · 2Na] と NH_4Cl の反応により、5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [BHT · 2 NH_3] を合成した。

NH_4Cl 水溶液滴下後、反応液256.48gを、0.7℃まで冷却、析出結晶を分離、 H_2O 50.0gで洗浄し、wet 5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [BHT · 2 NH_3] 23.01gを単離した。乾燥温度：50℃、乾燥時間：6時間、真空乾燥器で乾燥することにより、5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [BHT · 2 NH_3] 10.54g (類白色粉末) を得た。分離母液+洗浄液合計は、278.70gであった。

仕込mol比：OAH : AcOH : $NaNO_2$: NaOH : NH_4Cl = 1.0 : 2.4 : 2.4 : 2.1 : 2.3

[5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [BHT · 2 NH_3] の収率、及び分析値]

粗結晶収率：OAH基準：58.6%

粗結晶分析値：含量 HClO_4 tit. : 95.64%, HPLC : 95.61% (area%)

(分離母液+洗液) 分析値：[BHT · 2NH₃] : 0.87 wt% 2.42 g
(0.014 mol)

合計 [BHT · 2NH₃] 収率 (粗結晶+母液+洗液) : OAH基準 72.6%
【0043】

(実施例7) 5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [BHT · 2NH₃] の合成

99.70%オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (実施例3) (OAH) 5.82 g (0.050 mol)、H₂O 50.0 g を 200 ml フラスコに仕込み、スラリー状態下、10℃に冷却し、プロピオン酸無水物 7.81 g (0.060 mol) / H₂O 8.90 g 混合水溶液を、滴下温度：11℃、滴下時間：2分で滴下した。次に 98.5% NaNO₂ 8.41 g (0.120 mol) / H₂O 15.0 g を、滴下温度：-3.8~2.5℃、滴下時間：10分で滴下した。滴下後、反応温度：3.8~16.8℃、反応時間：1時間、反応温度：25.1~29.1℃、反応時間：3時間30分、更に反応温度：49.8~50.1℃、反応時間：5時間反応させた。

その後、反応液を冷却し、30.24% NaOH 水溶液 15.87 g (0.120 mol) を、滴下温度：39.7~40.3℃、滴下時間：13分で滴下した。NaOH 水溶液滴下後、褐色反応液を 80℃に昇温し、反応温度：79.2~80.9℃、反応時間：2時間反応させ、5, 5'-ビー1H-テトラゾールを 5, 5'-ビー1H-テトラゾールジナトリウム塩に変換した。

99.0% NH₄Cl 7.13 g (0.132 mol) / H₂O 19.26 g を、滴下温度：71.6~72.5℃、滴下時間：10分で滴下し、5, 5'-ビー1H-テトラゾールジナトリウム塩 [BHT · 2Na] と NH₄Cl の反応により、5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [BHT · 2NH₃] を合成した。

NH₄Cl 水溶液滴下後、反応液を、冷却、析出結晶を分離、H₂O 20.1 g で洗浄し、wet 5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [B

$\text{HT} \cdot 2\text{NH}_3$] 12.59 gを単離した。乾燥温度：50℃、乾燥時間：6時間、真空乾燥器で乾燥することにより、5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 $[\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3]$ 4.18 gを得た。分離母液+洗浄液合計は、198.78 gであった。

仕込mol比：OAH：Propionic anhydride： NaNO_2 ： NaOH ： NH_4Cl = 1.0：2.4：2.4：2.4：2.65

[5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 $[\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3]$ の収率、及び分析値]

粗結晶収率：OAH基準：47.0%

粗結晶分析値：含量 HClO_4 tit：95.15%

(分離母液+洗液) 分析値： $[\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3]$ ：1.00 wt%，1.98 g (0.012 mol)

合計 $[\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3]$ 収率 (粗結晶+母液+洗液)：OAH基準69.9%
【0044】

(実施例8) 5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 $[\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3]$ の合成

99.70%オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (実施例3) (OAH) 2.33 g (0.020 mol)、 H_2O 30.0 gを100 ml フラスコに仕込み、スラリー状態下、99%オクタン酸6.99 g (0.048 mol)を加温しながら、滴下温度：12.7～23.0℃、滴下時間：15分で滴下した。

次に、98.5% NaNO_2 3.36 g (0.048 mol) / H_2O 6.0 gを、滴下温度：22.2～27.0℃、滴下時間：10分で滴下した。滴下後、反応温度：32.2～37.5℃、反応時間：21時間反応させた。

その後、30.24% NaOH 水溶液6.35 g (0.048 mol)を、滴下温度：35.6～36.1℃、滴下時間：3分で滴下した。

NaOH 水溶液滴下後、褐色反応液を80℃に昇温し、反応温度：77.7～79.9℃、反応時間：2時間反応させ、5, 5'-ビー1H-テトラゾールを5, 5'-ビー1H-テトラゾールジナトリウム塩に変換した。

99.0% NH_4Cl 2.85 g (0.053 mol) / H_2O 7.70 g を、滴下温度: 76.4 ~ 76.7 °C、滴下時間: 20 分で滴下し、5, 5'-ビー1H-テトラゾールジナトリウム塩 [$\text{BHT} \cdot 2\text{Na}$] と NH_4Cl の反応により、5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [$\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3$] を合成した。

NH_4Cl 水溶液滴下後、反応液を -0.1 °C まで冷却、析出結晶を分離、 H_2O 20.0 g で洗浄し、wet 5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [$\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3$] 6.14 g を単離した。乾燥温度: 50 °C、乾燥時間: 6 時間、真空乾燥器で乾燥することにより 5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [$\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3$] 2.37 g を得た。分離母液 + 洗浄液合計は、77.21 g であった。

仕込 mol 比: $\text{OAH} : \text{Octanoic acid} : \text{NaNO}_2 : \text{NaOH} : \text{NH}_4\text{Cl} = 1.0 : 2.4 : 2.4 : 2.4 : 2.65$

[5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [$\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3$]] の収率、及び分析値]

粗結晶収率: OAH 基準: 51.9 %

粗結晶分析値: 含量 HClO_4 tit. : 75.36 %, HPLC : 88.97 % (area %)

(分離母液 + 洗液) 分析値: [$\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3$] : 0.61 wt %, 0.47 g (0.003 mol)

合計 [$\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3$] 収率 (粗結晶 + 母液 + 洗液) : OAH 基準 65.5 %
【0045】

(実施例 9) 5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [$\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3$] の合成

99.70 % オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (実施例 3) (OAH) 2.33 g (0.020 mol)、 H_2O 30.0 g を 100 ml フラスコに仕込み、スラリー状態下、0 °C に冷却し、90 % 蟻酸 2.45 g (0.048 mol) / H_2O 8.90 g 混合水溶液を、滴下温度: 0.2 ~ 4.3 °C、滴下時間: 10 分で滴下した。

次に、98.5% NaNO_2 3.36 g (0.048 mol) / H_2O 6.0 g を、滴下温度：-1.2 ~ 1.9 °C、滴下時間：45 分で滴下した。滴下後、反応温度：-1.5 ~ 25.0 °C、反応時間：1 時間、更に反応温度：25.0 ~ 28.9 °C、反応時間：2 時間反応させた。

その後、30.24% NaOH 水溶液 6.35 g (0.048 mol) を、滴下温度：24.5 ~ 28.9 °C、滴下時間：3 分で滴下した。 NaOH 水溶液滴下後、褐色反応液を 80 °C に昇温し、反応温度：77.6 ~ 80.3 °C、反応時間：2 時間反応させ、5, 5'-ビー1H-テトラゾールを 5, 5'-ビー1H-テトラゾールジナトリウム塩に変換した。

99.0% NH_4Cl 2.85 g (0.053 mol) / H_2O 7.70 g を、滴下温度：79.8 ~ 80.8 °C、滴下時間：20 分で滴下し、5, 5'-ビー1H-テトラゾールジナトリウム塩 [$\text{BHT} \cdot 2\text{Na}$] と NH_4Cl の反応により、5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [$\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3$] を合成した。

NH_4Cl 水溶液滴下後、反応液を -0.1 °C まで冷却、析出結晶を分離、 H_2O 20.0 g で洗浄し、wet 5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [$\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3$] 5.10 g を単離した。乾燥温度：50 °C、乾燥時間：6 時間、真空乾燥器で乾燥することにより、5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [$\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3$] 2.38 g を得た。分離母液 + 洗浄液合計は、74.27 g であった。

仕込 mol 比：OAH : Formic acid : NaNO_2 : NaOH : NH_4Cl = 1.0 : 2.4 : 2.4 : 2.4 : 2.65

[5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [$\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3$]
の収率、及び分析値]

粗結晶収率：OAH 基準：48.3 %

粗結晶分析値：含量 HClO_4 tit : 69.91 %, HPLC : 97.12 % (area %)

(分離母液 + 洗液) 分析値：[$\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3$] : 0.40 wt %, 0.30 g (0.002 mol)

合計 $[\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3]$ 収率 (粗結晶 + 母液 + 洗液) : OAH 基準 57.0 %

【0046】

(実施例 10) 5, 5'-ビー-1H-テトラゾールジアンモニウム塩 $[\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3]$ の合成

99.70% オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (実施例 3) (OAH) 5.82 g (0.050 mol)、 H_2O 50.0 g を 200 ml フラスコに仕込み、スラリー状態下、 0°C に冷却し、98% くえん酸 7.84 g (0.040 mol) / H_2O 10.0 g 混合水溶液を、滴下温度: $-2.0 \sim -1.4^\circ\text{C}$ 、滴下時間: 20 分で滴下した。

次に、98.5% NaNO_2 8.40 g (0.120 mol) / H_2O 15.0 g を、滴下温度: $0.1 \sim 4.4^\circ\text{C}$ 、滴下時間: 30 分で滴下した。滴下後、反応温度: $1.8 \sim 25.0^\circ\text{C}$ 、反応時間: 1 時間 30 分、更に反応温度: $25.5 \sim 27.1^\circ\text{C}$ 、反応時間: 4 時間 30 分反応させた。

その後、30.24% NaOH 水溶液 15.87 g (0.120 mol) を、滴下温度: $28.6 \sim 31.5^\circ\text{C}$ 、滴下時間: 5 分で滴下した。 NaOH 水溶液滴下後、褐色反応液を 80°C に昇温し、反応温度: $77.1 \sim 80.7^\circ\text{C}$ 、反応時間: 2 時間反応させ、5, 5'-ビー-1H-テトラゾールを 5, 5'-ビー-1H-テトラゾールジナトリウム塩に変換した。

99.0% NH_4Cl 7.13 g (0.132 mol) / H_2O 19.30 g を、滴下温度: $78.3 \sim 80.0^\circ\text{C}$ 、滴下時間: 20 分で滴下し、5, 5'-ビー-1H-テトラゾールジナトリウム塩 $[\text{BHT} \cdot 2\text{Na}]$ と NH_4Cl の反応により、5, 5'-ビー-1H-テトラゾールジアンモニウム塩 $[\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3]$ を合成した。

NH_4Cl 水溶液滴下後、反応液を 0.9°C まで冷却、析出結晶を分離、 H_2O 50.0 g で洗浄し、wet 5, 5'-ビー-1H-テトラゾールジアンモニウム塩 $[\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3]$ 11.48 g を単離した。乾燥温度: 50°C 、乾燥時間: 6 時間、真空乾燥器で乾燥することにより、5, 5'-ビー-1H-テトラゾールジアンモニウム塩 $[\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3]$ 5.41 g を得た。

分離母液+洗浄液合計は、171.07gであった。

仕込mol比: OAH: Citric acid: NaNO_2 : NaOH: NH_4Cl = 1.0: 2.4: 2.4: 2.4: 2.64

[5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [$\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3$]]
の収率、及び分析値]

粗結晶収率: OAH基準: 61.6%

粗結晶分析値: 含量 HClO_4 tit.: 98.07%, HPLC: 96.28% (area%)

(分離母液+洗液) 分析値: [$\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3$]: 0.54wt%, 0.93g (0.005mol)

合計 [$\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3$] 収率 (粗結晶+母液+洗液): OAH基準 72.4%

【0047】

(実施例11) 5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [$\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3$] の合成

98.76%オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (実施例2) (OAH) 5.82g (0.050mol)、 H_2O 50.0gを200mlフラスコに仕込み、スラリー状態下、0℃以下に冷却し、99.7%酢酸 7.22g (0.120mol) / H_2O 7.5g 混合水溶液を、滴下温度: -2.6~3.2℃、滴下時間: 10分で滴下した。

次に、98.5% NaNO_2 8.40g (0.120mol) / H_2O 10.0gを、滴下温度: -4.1~-0.2℃、滴下時間: 40分で滴下した。滴下後、反応温度: -3.3~20.7℃、反応時間: 1時間、更に反応温度: 24.2~24.6℃、反応時間: 2時間反応させた。

その後、30.24% NaOH水溶液 20.41g (0.123mol) を、滴下温度: 25.8~31.2℃、滴下時間: 10分で滴下した。NaOH水溶液滴下後、褐色反応液を80℃に昇温し、反応温度: 77.2~77.6℃、反応時間: 2時間反応させ、5, 5'-ビー1H-テトラゾールを5, 5'-ビー1H-テトラゾールジナトリウム塩に変換した。

反応後、反応液 102.72 g の約 1/2 量を減圧下濃縮して得られた濃縮反応液 47.27 g に、99.0% NH_4Cl 9.15 g (0.169 mol) / H_2O 24.78 g を、滴下温度：77.4～78.9℃、滴下時間：30 分で滴下した。5, 5'-ビー1H-テトラゾールジナトリウム塩 [$\text{BHT} \cdot 2\text{Na}$] と NH_4Cl の反応により、5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [$\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3$] を合成した。

NH_4Cl 水溶液滴下後、反応液を 1.4℃ まで冷却、析出結晶を分離、 H_2O 20.5 g で洗浄し、wet 5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [$\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3$] 13.35 g を単離した。乾燥温度：50℃、乾燥時間：6 時間、真空乾燥器で乾燥することにより、5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [$\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3$] 6.87 g (淡黄色) を得た。分離母液+洗浄液合計は、88.67 g であった。

仕込 mol 比： $\text{OAH} : \text{AcOH} : \text{NaNO}_2 : \text{NaOH} : \text{NH}_4\text{Cl} = 1.0 : 2.4 : 2.4 : 3.0 : 3.4$

[5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [$\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3$] の収率、及び分析値]

粗結晶収率： OAH 基準：76.4%

粗結晶分析値：含量 HClO_4 tit. : 93.28%, HPLC : 95.64% (area%)

(分離母液+洗液) 分析値： $[\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3]$: 0.40 wt%, 0.35 g (0.002 mol)

合計 [$\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3$] 収率 (粗結晶+母液+洗液) : OAH 基準 80.4%
【0048】

(実施例 12) 5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [$\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3$] の合成

99.20% オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) 11.71 g (0.100 mol)、 H_2O 100.0 g を 300 ml フラスコに仕込み、スラリー状態下、0℃ に冷却し、99.7% 酢酸 14.44 g (0.240 mol) / H_2O 15.0 g 混合水溶液を、滴下温度：0.4～3.0℃

、滴下時間：10分で滴下した。

次に、98.5% NaNO_2 16.81g (0.240mol) / H_2O 30.0gを、滴下温度：-1.5～2.3℃、滴下時間：1時間10分で滴下した。滴下後、反応温度：-1.0～27.2℃、反応時間：1時間、反応温度：24.2～25.7℃、反応時間：2時間、更に反応温度：50.1～50.7℃、反応時間：2時間反応させた。

その後、30.24% NaOH 水溶液 31.75g (0.240mol)を、滴下温度：15.3～19.2℃、滴下時間：10分で滴下した。 NaOH 水溶液滴下後、褐色反応液を80℃に昇温し、反応温度：80.0～82.7℃、反応時間：2時間反応させ、5, 5'-ビー1H-テトラゾールを5, 5'-ビー1H-テトラゾールジナトリウム塩に変換した。

反応後、反応液 217.87gの約1/2量を減圧下濃縮して得られた濃縮反応液 102.82gに、99.0% NH_4Cl 14.26g (0.264mol) / H_2O 38.60gを、滴下温度：79.0～81.6℃、滴下時間：20分で滴下した。5, 5'-ビー1H-テトラゾールジナトリウム塩 [BHT·2Na] と NH_4Cl の反応により、5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [BHT·2 NH_3] を合成した。

NH_4Cl 水溶液滴下後、反応液を0.8℃まで冷却、析出結晶を分離、 H_2O 40.0gで洗浄し、wet 5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [BHT·2 NH_3] 40.07gを単離した。乾燥温度：50℃、乾燥時間：6時間、真空乾燥器で乾燥することにより5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [BHT·2 NH_3] 16.38g (淡黄色)を得た。分離母液+洗浄液合計は、155.89gであった。

仕込mol比：OAH : AcOH : NaNO_2 : NaOH : NH_4Cl = 1.0 : 2.4 : 2.4 : 3.0 : 2.6

[5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [BHT·2 NH_3] の収率、及び分析値]

粗結晶収率：OAH 基準：81.7%

粗結晶分析値：含量 HClO_4 tit. : 85.83%, HPLC : 92.

97% (area%)

(分離母液+洗液) 分析値: $[\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3]$: 0.60 wt%,

0.35 g (0.006 mol)

合計 $[\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3]$ 収率 (粗結晶+母液+洗液) : OAH基準 87.1 %

【0049】

(比較例2) 5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 $[\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3]$ の合成 [文献追試]

93.04%オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) 10.01 g (0.080 mol)、 H_2O 200.78 g を 500 ml フラスコに仕込み、スラリー状態下、10℃に冷却し、60% HNO_3 26.6 g (0.252 mol) / H_2O 26.6 g 混合水溶液を、滴下温度: 9.2~11.2℃、滴下時間: 10分で滴下した。

次に、99.9% AgNO_3 25.7 g (0.151 mol) を、添加温度: -0.3~-0.7℃、添加時間: 10分で加えた。その後 NaNO_2 11.8 g (0.168 mol) / H_2O 100.1 g 水溶液を、滴下温度: -3.1~-0.4℃、滴下時間: 10分で滴下した。滴下後、反応温度: -3.8~-23.0℃、反応時間: 3時間反応させ、反応液 399.68 g から析出した 5, 5'-ビー1H-テトラゾール銀塩を濾過することにより、wet 5, 5'-ビー1H-テトラゾール銀塩 52.45 g を単離した。

wet 5, 5'-ビー1H-テトラゾール銀塩 52.45 g、 H_2O 100.20 g を 200 ml フラスコに仕込み、スラリー状態下、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 18.4 g (0.077 mol) を、添加温度: 45~48℃、添加時間: 15分で加えた。更に反応温度: 50~52℃、反応時間: 1時間反応させ、黒色スラリー反応液 170.51 g から Ag_2S を分離、 H_2O 40.4 g で洗浄、乾燥することにより黒色結晶 Ag_2S 16.08 g [理論量 19.82 g、回収率 81.1%] を回収した。

黄色の分離母液+洗浄水 183.6 g を、減圧下 (~55℃, 60 mmHg) 濃縮し、濃縮液 146.1 g に 99.0% NH_4Cl 8.4 g (0.155

mol) を添加、：反応温度：50～55℃、反応時間：1時間反応させた。

反応後、冷却、析出結晶を分離、 H_2O 36.8 g で洗浄、乾燥温度：50℃、乾燥時間：8時間、真空乾燥器で乾燥することにより、5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 $[BHT \cdot 2NH_3]$ 7.02 g を得た。分離母液 128.9 g、洗浄液 41.6 g であった。

[5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 $[BHT \cdot 2NH_3]$ の収率、及び分析値]

粗結晶収率：OAH基準：48.7%

粗結晶分析値：含量 $HClO_4$ tit. : 95.56%, HPLC : 97.56% (area%)

【0050】

(比較例3) 5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 $[BHT \cdot 2NH_3]$ の合成

93.04% オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) 10.07 g (0.081 mol)、 H_2O 100.0 g を 500 ml フラスコに仕込み、スラリー状態下、5℃に冷却し、35% HCl 36.0 g (0.350 mol) / H_2O 65.0 g 混合水溶液を、滴下温度：2.4～8.1℃、滴下時間：15分で滴下した。 HCl 滴下に伴い OAH 結晶が溶解し黄色均一溶液に変化した。

次に、98.5% $NaNO_2$ 12.8 g (0.182 mol) / H_2O 90.1 g を、滴下温度：-3.0～0.5℃、滴下時間：1時間10分で滴下した。滴下後、反応温度：-2.0～16.5℃、反応時間：1時間、更に反応温度：50℃、反応時間：2時間反応させた。

その後、 $NaOH$ 13.8 g (0.341 mol) / H_2O 20.0 g 水溶液を滴下し、攪拌温度：40℃、攪拌時間：30分攪拌し、5, 5'-ビー1H-テトラゾールを5, 5'-ビー1H-テトラゾールジナトリウム塩に変換した。

攪拌後、不溶分を濾過し、反応液 344.3 g に 99.0% NH_4Cl 9.4 g (0.170 mol) を加え、5, 5'-ビー1H-テトラゾールジナトリ

ウム塩 $[\text{BHT} \cdot 2\text{Na}]$ と NH_4Cl を、反応温度：40℃、反応時間：30分反応させ、5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 $[\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3]$ を合成した。

反応後、減圧下（～50℃、25mmHg）濃縮し、濃縮液50.3gに H_2O 100.0gを加え、攪拌温度：35℃、攪拌時間：30分攪拌後、10℃まで冷却、析出結晶を分離、 H_2O 44.0gで洗浄し、黄色wet 5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 $[\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3]$ 9.9gを単離した。乾燥温度：50℃、乾燥時間：5時間、真空乾燥器で乾燥することにより5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 $[\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3]$ 4.2gを得た。分離母液+洗浄液合計は、187.2gであった。

〔5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 $[\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3]$ の収率、及び分析値〕

粗結晶収率：OAH基準：28.4%

粗結晶分析値：含量HPLC：80.2% (area%)

【0051】

〔比較例4〕5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 $[\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3]$ の合成

97.59%オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド（実施例1）（OAH）9.52g（0.080mol）、 H_2O 200.45gを500mlフラスコに仕込み、スラリー状態下、10℃に冷却し、60.36% HNO_3 33.40g（0.320mol）/ H_2O 33.81g混合水溶液を、滴下温度：0.1～9.9℃、滴下時間：20分で滴下した。 HNO_3 滴下に伴いOAH結晶が溶解し、淡黄色均一溶液に変化した。99.87% NH_4NO_3 12.82g（0.160mol）を、添加温度：1.2～12.0℃、添加時間：15分で滴下することにより、淡黄色均一溶液から白色スラリー状態になった。

次に、98.5% NaNO_2 11.21g（0.160mol）/ H_2O 50.01gを、滴下温度：-3.8～-1.5℃、滴下時間：50分で滴下した。滴下後、反応温度：-6.5～-1.5℃、反応時間：1時間反応させた。

その後、30.24% NaOH水溶液63.52g (0.480mol)を、滴下温度：-5.6~-3.6℃、滴下時間：15分で滴下し、5,5'-ビー-1H-テトラゾールを5,5'-ビー-1H-テトラゾールジナトリウム塩に変換した。

反応液を50℃に昇温し、99.0% NH_4Cl 25.99g (0.480mol) / H_2O 38.91gを、滴下温度：51.1~52.2℃、滴下時間：10分で滴下し、5,5'-ビー-1H-テトラゾールジナトリウム塩 [BHT・2Na] と NH_4Cl の反応により、5,5'-ビー-1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [BHT・2 NH_3] を合成した。

NH_4Cl 水溶液滴下後、反応液566.88gを、-2℃まで冷却、析出結晶を分離、 H_2O 26.0gで洗浄し、wet 5,5'-ビー-1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [BHT・2 NH_3] 6.90gを単離した。乾燥温度：60℃、乾燥時間：6時間、真空乾燥器で乾燥することにより、5,5'-ビー-1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [BHT・2 NH_3] 3.02gを得た。分離母液+洗浄液合計は、580.24gであった。

[5,5'-ビー-1H-テトラゾールジアンモニウム塩 [BHT・2 NH_3] の収率、及び分析値]

粗結晶収率：OAH基準：20.1%

粗結晶分析値：含量 HClO_4 tit. : 91.65%, HPLC : 91.58% (area%)

【0052】

【発明の効果】

本発明によれば、水和ヒドラジンにジシアンを反応させ、1-シアノフォルムイミディックアシッドヒドラジド (CFAH) を経由し、定量的、且つ高純度で得られたオギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) を酢酸等の弱酸性化合物水溶液に溶解後、亜硝酸ナトリウム水溶液を滴下し、アジド化、加熱閉環反応を行い、反応生成物に水酸化ナトリウム水溶液を加えることにより、5,5'-ビー-1H-テトラゾールジナトリウム塩 (BHT・2Na) に変換後、塩化アンモニウム水溶液と反応させ、生成するアンモニウム塩を難溶性の結晶とし

て回収することにより、5, 5'-ビー1H-テトラゾールジアンモニウム塩 ($\text{BHT} \cdot 2\text{NH}_3$) を、安価でしかも取り扱いの容易な原料から、煩雑な後処理工程を必要とせず、高収率で製造することが可能になる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 5, 5' - ビー 1 H - テトラゾールジアンモニウム塩 (BHT · 2 NH₃) を、安価でしかも取り扱いの容易な原料を出発原料とし、オギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) を経由し、高収率で製造しうる方法を提供するにある。

【解決手段】 水和ヒドラジンとジシアンの反応によって得られたオギザルジイミディックアシッドジヒドラジド (OAH) を酢酸等の弱酸性化合物水溶液に溶解後、亜硝酸ナトリウム水溶液を滴下し、アジド化、加熱閉環反応を行い、反応生成物に、水酸化ナトリウム水溶液を加えることにより 5, 5' - ビー 1 H - テトラゾールジナトリウム塩 (BHT · 2 Na) に変換後、塩化アンモニウム水溶液と反応させ、生成するアンモニウム塩を難溶性の結晶として回収することを特徴とする 5, 5' - ビー 1 H - テトラゾールジアンモニウム塩 (BHT · 2 NH₃) の製造方法。

【選択図】 なし。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000229656]

1. 変更年月日 1990年 8月16日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区内幸町2丁目1番1号
氏 名 日本ヒドラジン工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [594061827]

1. 変更年月日 1994年 4月11日

[変更理由] 新規登録

住 所 香川県高松市朝日町4丁目12番52号

氏 名 増田化学工業株式会社